



TITLE:

# Electro-osmosis of polymer solutions: linear and nonlinear behavior( Abstract\_要旨 )

AUTHOR(S):

Uematsu, Yuki

---

CITATION:

Uematsu, Yuki. Electro-osmosis of polymer solutions: linear and nonlinear behavior. 京都大学, 2016, 博士(理学)

ISSUE DATE:

2016-03-23

URL:

<https://doi.org/10.14989/doctor.k19474>

RIGHT:

京都大学	博 士 ( 理 学 )	氏名	植松 祐輝
論文題目	Electro-osmosis of polymer solutions: linear and nonlinear behavior (高分子溶液の線形・非線形電気浸透)		
(論文内容の要旨)			
<p>本論文では、電気浸透に対する高分子電解質、中性高分子の影響を調べるべく、理論解析・数値シミュレーションを用いて行った研究について述べられている。電気浸透とは、毛細管や平板スリットに電解質溶液を封入し、電場をかけた場合に起こる溶液の流れのことをいう。古くから知られている現象であるが、近年では、マイクロ流路に組み込んだ電気浸透ポンプや、燃料電池等に応用され、大きな着目を集めている。</p> <p>電気浸透を示す系に、高分子を添加すると、流れが電場に対し非線形に増大したり、流れが著しく抑制されたりすることが実験的に知られている。しかしながら、その物理的機構について明らかになっていない点も多く、電気浸透流を制御するために、経験的に高分子を添加するに留まっていた。本研究では、その物理的機構を理論的に明らかにし、電気浸透流を効率よく制御するアイデアを提案している。</p> <p>本論文は4つの章から構成されている。第1章は序論として、電気浸透現象、電気二重層に関する一般的な知見、シュテルン層と呼ばれる固体壁表面付近の電解質溶液の構造、バルク・固体壁付近の中性高分子・高分子電解質溶液の振る舞い、本研究に関連する実験の先行研究について、詳しく述べられている。第2章、第3章では、電気浸透流に対する高分子電解質、中性高分子の影響に関する研究について述べられている。最後に第4章では、本研究をまとめ、今後の課題や展開について論じられている。以下では、研究結果を説明した第2章、第3章について具体的に述べる。</p> <p>第2章では、電気浸透流に対する中性高分子、高分子電解質の影響に関する研究が報告されている。具体的な状況は、負に帯電した固体壁を持つ容器に、正負イオンが溶けた電解質溶液を入れ、そこに中性、または正に帯電した非吸着性高分子を添加した。正負イオン、高分子鎖の分布、溶液の流れは、連続場描像を用いて記述されている。静電ポテンシャルは、正負イオン、高分子電解質の分布を取り入れたPoisson-Boltzmann方程式によって求められている。高分子鎖の分布は、中性高分子を扱うEdwards方程式に静電ポテンシャルの影響を取り込み評価している。また本章では、外部電場は十分小さく、イオン、高分子の壁に垂直な方向の分布に影響は与えないものとした。そのため、電気浸透流と電場強度は線形の関係にあり、電気浸透流と電場強度の比である輸送係数は電場に依存しない。一般的に、輸送係数は、帯電壁の静電ポテンシャルに依って決まるとされており、イオン濃度には依存しない。通常、輸送係数は溶液の粘性率に反比例し、また、溶液の粘性率は高分子濃度に対し増加を示す。</p> <p>中性高分子を添加した場合、高分子鎖の非吸着性のため、壁から濃度揺らぎの相関長程度の厚さで、高分子濃度の低い枯渇層が形成する。このとき、電気浸透流の輸送係数は、イオン濃度を高くするにつれて、増大することが分かった。この依存性は、電気浸透流における流れ場の空間変化が、静電相互作用がイオンによって遮蔽される特徴的な長さ、すなわちデバイ長程度で壁付近に局在していることに由来する。イオン濃度が低く、デバイ長が枯渇層の厚さより十分に長ければ、流れ場は枯渇層の影響をあまり受けない。このとき、電気浸透流が感じる粘性率は、高分子溶液の粘性であり、その結果、輸送係数は小さくなる。イオン濃度が高くなると、デバイ長が枯渇層の厚さより短くなり、電気浸透流は高分子を感じず、輸送係数は溶媒の粘性率で与えられることになる。一方、高分子電解質を添加すると、高分子鎖自体は非吸着性であるが、壁との静電相互作用により、壁から少し離れたところに吸着層が形成されるよ</p>			

(続紙 2 )

うになる。高分子鎖が強く帯電している場合には、吸着層まで考慮した固体壁の構造は実効的に正に帯電し、その吸着層を超えた領域は陰イオンが多く存在することが分かった。ここで、電場をかけると、高分子濃度の高い吸着層では粘性率が高いため、局所的な流れは起きにくい。デバイ長が長いとき、陰イオンが占める領域が系の電気浸透を支配することになる。その結果、イオン濃度が低く、高分子が強く帯電している場合には、電場に対し、反対方向に電気浸透流が発生することが分かった。これはこれまでの知見に反する結果である。

第3章では、電気浸透流の電場に対する非線形領域まで考え、中性高分子添加の影響を調べた。中性高分子鎖を、2つのビーズとそれを結ぶバネからなるダンベルで記述する。バネとして、高分子鎖が自由に伸びる線形バネ、伸び切りを考慮した非線形バネを用いた。ビーズ間の流体相互作用を考慮したブラウン動力学法による数値シミュレーションの結果、電気浸透流のもとで、壁付近で高分子鎖は引き伸ばされ、さらに枯渇することを見出した。その枯渇層の厚さは電場が強くなるほど大きくなり、それに伴い、電気浸透の輸送係数は電場強度とともに増大する。また、このダンベルモデルを、運動論を用いて理論解析を行ったところ、枯渇層の形成は壁を介したビーズ間の流体相互作用に拠るものであることが分かった。さらに、いくつかの有効な近似のもとで、理論解析の結果は数値シミュレーションの結果を定量的レベルで再現することに成功した。これまで、輸送係数の非線形性は、高分子溶液の粘性率の非ニュートン性に起因するものであると考えられてきたが、この結果は、壁付近における高分子の濃度変化によるものであるという新しい知見を与えている。

(論文審査の結果の要旨)

本論文では、電気浸透流に対する高分子添加の影響について行った理論・数値シミュレーションによる研究について述べられている。高分子添加が輸送係数に影響を与えることは知られていたが、その機構について分かっていないことが多く、制御は経験的に行われるに過ぎなかった。本論文はその物理的機構に明快な説明を与えているだけでなく、輸送係数の符号の逆転など新しい現象を見出している。

植松氏は、電気浸透流に対する高分子添加の影響という、応用面においては重要な意味を持つが、基礎的な機構についてはほとんど研究例がなかった問題に対し、正面から取り組んできた。本論文では、その問題背景、これまでの知見、研究に用いた手法、結果、考察についてそれぞれ丁寧に述べられている。一方で、理論解析を行うために、数値シミュレーションモデルとしてはやや簡略されたものに留まっている。また、実験結果を定性的に説明するものの、測定が困難なパラメータを含んでおり、定量的レベルで一致するものではない。本論文で述べられた研究成果の重要性を認識してもらうためにも、引き続き研究を行う必要があるであろう。しかしながら、こうした問題に対し、理論的な枠組みを与え、真摯に取り組んだことは大いに評価できる。

このような観点から本申請論文は、総合的に学位論文として優れた内容を持つものとして、博士(理学)の学位論文として価値あるものとして認める。なお、本論文に報告された研究業績を中心に平成27年12月25日に論文内容に関する口頭試問を行った結果、合格と判断した。

要旨公表可能日： 2016年 1月 7日以降